

E - 245



A Z O R T H O P H O S P H O R S A V
É S O R T H O P H O S P H A T O K
J O D O M E T R I K U S M E G H A T Á R O Z Á S A

Doktori értekezés

Irta

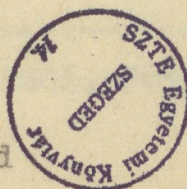
és a M.Kir.Horthy Miklós Tudományegyetem Orvostudományi

Karához benyújtja:

R é t h y Á r p á d

gyógyszerész.

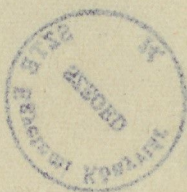
Szeged
1944



B 5326



E - 245



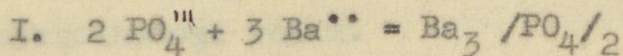
A phosphor, phosphorsav, illetve phosphát-ion quantitativ mérése egyike a legrégibb és leggyakrabban alkalmazott műveleteknek az analitikai kémiában. A phosphor, illetve phosphát-ion meghatározása azért olyan nagy jelentőségű, mert a phosphor az állat- és növénybiológiában rendkívül fontos szerepet játszik. Ezzel magyarázható a mérési módszereknek rendkívüli sokasága a kémiai irodalomban.

A IV. magyar gyógyszerkönyvben a phosphorsavnak és dinátriumhydrofoszfátnak hivatalos tartalmi meghatározása neutralizációs eljárásan alapszik. Ismeretes e módszerek pontatlansága. Céломul tehát annak a kérdésnek megvizsgálását tűztem ki, hogyan lehetne e két érték meghatározására valamilyen jodometrikus módszert kidolgozni, minthogy a jodometrikus eljárások pontossága közismert.

Célszerűnek látszott a foszfát ion meghatározását Kőszegi^{1/} jodometrikus sulfát meghatározásával analog módon megkísérteni.

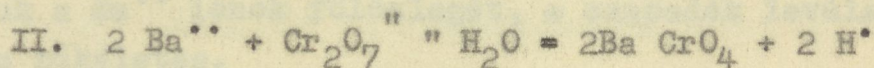
Ennek az eljárásnak lényege az, hogy a sulfátot fölös n/10 baryumchloriddal leválasztja és a baryumchlorid fölöslegét natriumacetátos közegben n/10 kalium bichromát fölös mennyiségével csapja le. A reactionban részt nem vett fölös bichromátot ismert módon jodometrikusan méri.

A phosphat ion esetére alkalmazva az eljárást, elgondolásom a következő volt: ha a phosphat ion oldatához neutralis közegben fölös n/10 baryumchlorid-oldatot adok, leválik a baryumphosphat fehér, porszerű csapadék alakjában:

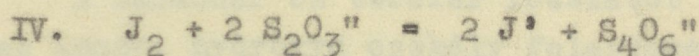
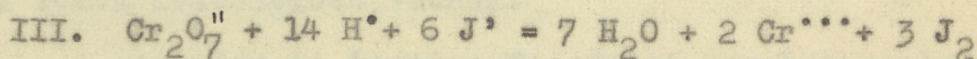


1/ Kőszegi: Z.f.anal. Chem. 77. 1881, 203. /1929./

A szüredék aliquot mennyiségében a fölös baryumchloridot n/10 kaliumbichromát oldattal baryumchromát alakjában leválasztom:



A szüredék aliquot részében a fölös bichromátot^{2/}, illetve a kaliumjodid és sósav hozzáadása után a vele egyenértékű jódot n/20 natrium thiosulfáttal mérem, keményítőoldat jelenlétében:



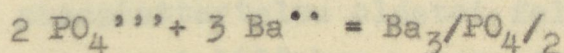
A baryumnak háromféle phosphatja van:

$\text{Ba}_3/\text{PO}_4/2$ norm. baryumphosphat, vizben practice nem old.

$\text{Ba}_2\text{H}_2/\text{PO}_4/2$ sec. " " kissé oldódik.

$\text{Ba H}_4/\text{PO}_4/2$ primär " " eléggé jól old.

Ezt a különböző phosphátok meghatározásánál figyelembe kell venni. Tercier phosphat esetén /lásd: I.sz. egyenlet/ norm. azaz tercier baryumphosphat csapadék válik le, amely vizben igen rosszul oldódik:



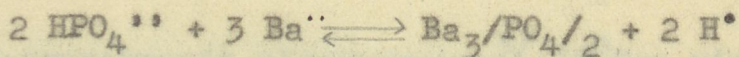
A tercier baryumphosphatnak általam talált oldékonysága: 20 C°-on $0.2 \cdot 10^{-5}$ mol.

A tömeghatás törvénye szerint:

$$\frac{[\text{Ba}^{++}]^3 [\text{PO}_4^{--}]^2}{\text{Ba}_3/\text{PO}_4/2} = K$$

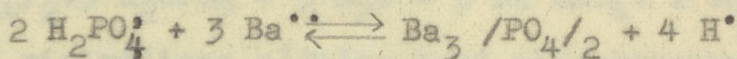
Itt a reactios oldatban fölös Ba^{++} ionok vannak, így a baryumphosphat oldhatósága a minimumra csökken, azaz gyakorlatilag elhanyagolhatóvá válik.

Secunder phosphat esetén:



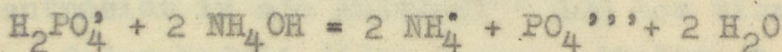
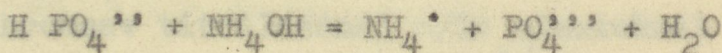
A keletkezett H^{\bullet} ionok a báryumphosphátot oldják, hiába alkalmazzuk a $\text{Ba}^{''}$ ionok fölöslegét, a csapadék leválasztása nem lesz tökéletes.

Primér phosphat esetén:



A keletkezett H^{\bullet} ionok miatt csapadék nem válik le, jóllehet a Ba ionok fölöslegben vannak.

A secunder és tercier foszfátot azonban carbonátmentes ammon. hydroxyd csekély feleslegével norm. phospháttá alakíthatjuk:



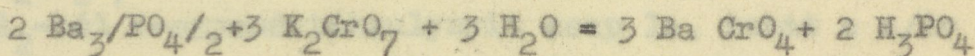
A gyengén ammoniás, tehát lúgos közegben további $\text{Ba}^{''}$ ionok fölös mennyiségének alkalmazásával elérhetjük a norm. báryumphosphat képződését, illetve a tömeghatás törvénye szerint zavaró oldhatóságának teljes kiküszöbölését.

Az ammon. hydroxydnek karbonátmentesnek kell lennie és a phosphattartalma oldatot fel kell forralni a CO_2 kiűzése végett, mert különben a gyengén lúgos közegben a fölös báryum, ammon. carbonáttal oldhatatlan báryumcarbonát-csapadékot ad; ebben az esetben pedig csökkenne a báryum ionok fölöslege, ami titrálásnál nagy hibát okozna.

A phosphattartalma oldatot már csak azért is célszerű felforralni, mert így a forró oldatból a n/lo báryumchlorid hozzáadására a báryumphosphat nagyobb rögökben válik le és a szűrése könnyebben keresztülvihető.

A fölös báryumchlorid leválasztását /lásd: II.sz. egyenlet/ n/lo kaliumbichromáttal a fentebb említett szűrési szempont figyelembevételével kell elvégezni.

A baryumchromát oldékonysága^{3/} 18°C-u vízben $3.53 \cdot 10^{-4}$ gr; természetesen a fölös mennyiségben alkalmazott bichromát ionok ezt az oldékonyságot jóval lejjebb szállítják.



A felszabaduló minimálisan oldólag ható phosphorsavat ammon. hydroxyd hozzáadásával közömbösítjük. Tehát a csapadékos bichromát oldathoz addig adunk ammon. hydroxydot^{4/}, míg az oldat megsárgul, vagyis a bichromát chromáttá alakul. Így kezelve a baryumchromát oldhatóságát teljesen kiküszöbölhetjük.

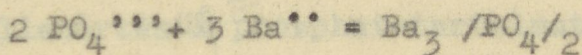
A chromsav titrálásánál n/lo oldatoknál 15 ccm 4Xn sósav koncentrátiót ír elő Kolthoff^{5/} 100 ccm titráló folyadékra és a felszabaduló jódot 5 perc elteltével mérjük n/lo natr. thiosulfát oldattal. Így mindig pontos eredményeket kapunk.

A meghatározáshoz szükséges oldatok:

n/lo BaCl_2	keményítő oldat
n/lo $\text{K}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7$	CO_3 mentes $\text{NH}_4 \text{OH}$
n/lo $\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$	4.n HCl

Számítások:

I. egyenlet szerint:



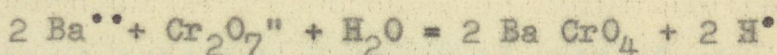
1 ccm n/lo PO_4''' oldatnak 1 ccm n/lo BaCl_2 oldat felel meg.

3/ Kohlrausch: Z.phys.Chem. 64. 129. /1908./

4/ Kolthoff: Pharm. Weekblad 57. 972. /1920./

5/ Kolthoff: 2. f.anal. Chem. 59. 401. /1920./

II. egyenlet szerint:



1 ccm n/lo BaCl_2 megfelel 1,5 ccm n/lo $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ oldatnak.

6/ A $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 1 molekulája 6. egyen.értéksúlyt képvisel, úgy a BaCl_2 -ből 4-egyenértéksúlynyit csap le, tehát a n/lo $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -nak azt a mennyiségét, amely a fölös BaCl_2 lecsapására használódott el, 0,666 fakttorral meg kell szoroznunk /6 ccm : 4 ccm = 1 : x/ s az így kapott mennyiséget vonjuk le a hozzáadott n/lo BaCl_2 ccm-einek számából. A különbség adja a PO_4 leválasztására tényleg elhasznált n/lo BaCl_2 oldat mennyiségét.

$$\text{PO}_4 = b - /c-t/ \cdot 0,666$$

$$b = \text{lemért n/lo BaCl}_2 \text{ ccm}$$

$$c = \text{a hozzáadott n/lo K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ ccm}$$

$$t = \text{titrálásra elhasznált n/lo Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ ccm}$$

A PO_4 -re elhasznált n/lo BaCl_2 ccm-einek száma szorozva a phosphorsav, illetve sóinak faktorával, adja a phosphorsav, illetve a mért só mennyiségét grammokban kifejezve.

Vizsgálat alá vettem: Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 , $\text{Na H}_2\text{PO}_4$ -at. Készítettem mindegyikből n/lo oldatokat a pontosabb bemérések végett és 0.05 beosztású bürettából mértem le 5, 10, 20, 30 ccm mennyiségeket.

Ellenőrzésük^{a/} phosphat-tartalmát gravimetrikusan határoztam meg a következőképpen: a PO_4 tartalmú oldatot felforraltam és ammon. hydroxyddal phenolphtalein indikátor mellett lugosítottam, majd fölös magnesiumsulfát oldattal, cseppenként adagolva, leválasztottam a phosphatot, mint magnesium ammoniumphosphatot. A csapadékot szűrtem, ammoniás vízzel mostam, majd szárítás után izzítva, mint magnesium pyrophos-

6/ Kőszegi: A sulfát ion meghatározásának új módja:
Magyar Kémiai Folyóirat XXXV.évf.3.füzet,35.old.

phatot mértem.^{7/}

A phosphatoldatok gravimetriás ellenőrzése azért szükséges, mert a phosphatsók kristályvizet veszítenek; így minimális kristályviz-vesztéségnél nagy kísérleti hiba állhat elő a meghatározásnál.

A meghatározás kísérleti része.

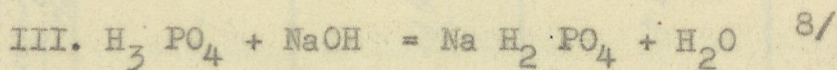
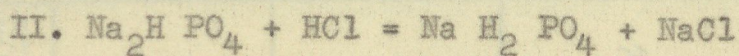
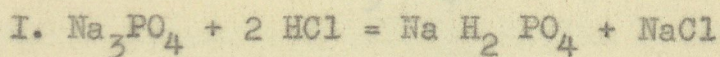
100 ccm-es mérőlombikba bemértem 0.05 beosztású bürettából a vizsgálandó phosphat oldatot, majd hozzámértem 10-20-30 ccm $n/10$ $BaCl_2$ oldatot. A reakciós elegyet felforraltam, amikor is norm. baryumphosphat $/: Ba_3/PO_4/2:/$ fehér csapadék vált le; az oldólag ható H^+ -ion kiküszöbölésére pár ccm carbonátmentes ammon. hydroxydot adtam az oldathoz és tovább forraltam. A gyengén ammoniás közegben a $Ba_3/PO_4/2$ teljes leválása elérhetővé válik. A mérőlombikot csapvízzel lehütöttem kb. $20^\circ C$ -ra. Lehülés után CO_2 -mentes vízzel a jelig feltöltve, összerázás után tömött szűrőpapirosra szűrtem. A szüredék 50 ccm-ét egy olyan mérőlombikba mértem, amelyben 20-30 ccm $n/10$ K_2CrO_4 oldat van. A csapadékos folyadékot a $Ba CrO_4$ tömörülése céljából felforraltam, majd pár ccm ammon. hydroxyd hozzáadása után a bichromátot, chromát-tá alakítva, kb. $20^\circ C$ -ra lehütöttem és a lombikot jelig kiegészítve, tömött szűrőpapíron szűrtem. A szüredék 50 ccm-ét 1 gr KJ és 15 ccm $4 n$ HCl hozzáadása után $n/20$ $Na_2S_2O_3$ oldattal titráltam keményítő-oldat jelenlétében.

A foszfátra elhasznált $n/10$ $BaCl_2$ mennyiségét beszoroztam az illető phosphatvegyület faktorával.

Ellenőrzésképpen meghatároztam a Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 és phosphorsavat neutralizációs titrálással is.

^{7/} B.Schmitz: Z.f.anal. Chem. 44. 333. /1905./

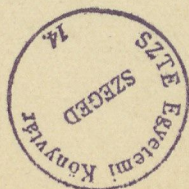
Reakcióegyenletek:



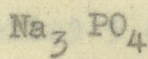
A tertier natriumphosphat és secunder natriumphosphatot n/10 HCl-el; a phosphorsavat n/10 NaOH oldattal titráltam methyl-orange indikátor mellett narancssárga színig.

Eredményeimet az alábbi táblázatokban foglaltam össze:

8/ Kolthoff-Menzel: Die Massanalyse 2 sulf. II. 145.



1.sz. Táblázat.



Összes m/mo Na_3PO_4 cm ³	PO_4 Tartalom g/m ³ vízben g.	Összes m/mo $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ cm ³	PO_4 -ra elhasznált m/mo BaCl_2 cm ³	Tartal PO_4 g.	A foszfor tartalom vagyis a m/mo PO_4 m/mo P_2O_5 %	Összes m/mo HCl cm ³	Tartal PO_4 g.	A foszfor tartalom vagyis a m/mo PO_4 m/mo P_2O_5 %
5	0.019044	960 960 963 965 960 9.616 k.e.	6.367 6.367 6.406 6.431 6.367 6.387 k.e.	0.02221	+ 5.91	-	-	-
10	0.038188	14.05 14.00 14.00 14.00 13.98 14.006 k.e.	12.108 12.043 12.043 12.043 12.017 12.051 k.e.	0.038151	- 0.09	4.10 4.35 4.43 4.10 4.395 k.e.	0.035107	- 8.65
20	0.076376	14.85 14.90 14.90 14.85 14.90 14.88 k.e.	24.021 24.085 24.085 24.021 24.085 24.059 k.e.	0.076142	- 0.24	14.90 14.92 14.90 14.95 14.92 k.e.	0.07089	- 4.24
30		15.80 15.75 15.80 15.80 15.75 15.78 k.e.	34.366 34.307 34.366 34.301 34.366 34.340 k.e.	0.08108	- 5.41	-	-	-

A táblázat szerint 5 ccm Na_3PO_4 mennyiségénél következetesen magasabb értékeket kaptam és pedig +5,91 % -kal magasabbat a gravimetrikusan talált foszfatmennyiség-nél.

30 ccm Na_3PO_4 bemérésnél a gravimetrikusan talált értéknél kevesebbet, -5,11 %-ot kaptam. Ez a magasabb, illetve alacsonyabb érték sorozatosan ismétlődött.

10 és 20 ccm Na_3PO_4 mennyiségeknél azonban a kísérleti hibát szemelött tartva, az eltérés -0,09 és -0,27 között van, ami a makrotitrálásoknál megengedett kísérleti hiba-százalékkal összhangban van.

A Na_3PO_4 -nak neutralizációs mérése n/lo HCl-el 7-8 %-al alacsonyabb értéket ad a számítotttnál. A methylo- orange átcsapása elég lassu a n/lo koncentrációknál és zavarja a pontos megfigyelést a Na_2HPO_4 hydrolysisé.

Mint a táblázat is mutatja, a Na_3PO_4 jodometri- kus meghatározása sokkal pontosabb, mint a neutralizációs eljárás. A mérés ugyan több időt vesz igénybe, de sorozatos méréseknél igen használható.

A többi foszfatvegyületnél a meghatározásokat 10 és 20 ccm n/lo oldatokból végeztem, mivel a kísérleteim ezen mennyiségeknél adták a legegyszerűsebb és legpontosabb eredményeket.

2.sz. Táblázat.



Bevétel ml. Na_2HPO_4	PO_4 tartalom (graviméteres meghatározás)	Oldószer ml. NaOH	PO_4 mennyiség ml. BaCl_2	Feloldás PO_4	A jó oldatban mennyiség a graviméteres mérésből	Oldószer ml. HCl	Feloldás PO_4	A meghatározás mennyiség a graviméteres mérésből
10	0.035429	13.40 13.42 13.45 13.40 13.42 <u>13.42</u> k.e.	11.310 11.337 11.375 11.310 11.337 <u>11.334</u> k.e.	0.035882	+ 0.42	3.40 3.45 3.40 <u>3.416</u> k.e.	0.032452	- 9.19
20	0.0711158	16.60 16.64 16.62 16.65 16.62 <u>16.62</u> k.e.	22.440 22.496 22.467 22.506 22.467 <u>22.475</u> k.e.	0.071173	- 0.42	6.85 6.90 6.90 <u>6.883</u> k.e.	0.065377	- 8.50

Az új jodometrikus titrálásnál 10 ccm Na_2HPO_4 esetén 0,42 %-kal magasabb; 20 ccm oldat vizsgálatánál 0,42 %-kal alacsonyabb értéket kaptam a vártnál.

A neutralizációs méréseknél következetesen a ténylegesnél megmarad 8-9 %-kal alacsonyabb érték, úgy mint a Na_3PO_4 esetében.

3. sz. Táblázat.



Permíó ‰ NaH_2PO_4 cm ³	PO_4 tartalom /gravimétrikus mennyiség / gr.	Elhasznált ‰ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ cm ³	PO_4 -ra elhasznált ‰ BaCl_2 cm ³	Feladat PO_4 gr.	A jodometrikus méréshez ké- lő különbség a grav- imétrikus méré- sektől ‰
10	0,027687	11,35	8,749	0,027596	+ 0,05
		11,35	8,749		
		11,40	8,814		
		11,33	8,823		
		11,35	8,749		
		11,36 k.é.	8,757 k.é.		
20	0,055374	12,75	17,463	0,055371	- 0,05
		12,80	17,526		
		12,76	17,475		
		12,75	17,463		
		12,76	17,496 k.é.		

A NaH_2PO_4 mérésénél kaptam a legjobb eredménye-
ket; az eltérés itt a gravimétrikusan meghatározott mennyi-
ségektől +0,05 %.

4. TÁBLÁZAT.

H₃ PO₄.

Beírás m/10 H ₃ PO ₄ cm ³	PO ₄ tartalom /grammértékű meghat. / gr.	Ellenérték m/10 Na ₂ SeO ₃ cm ³	PO ₄ -ra ellenérték m/10 BaCl ₂ cm ³	Talált PO ₄ g	A pontosított módsz. ki- lövés a gra- vimetriai %	Ellenérték m/10 NaOH cm ³	Talált PO ₄ g	A pontosított módsz. ki- lövés a gra- vimetriai %	Ellenérték m/10 NaOH cm ³	Talált PO ₄ g	A pontosított módsz. ki- lövés a gra- vimetriai %
10	0.039345	14.23 14.25 14.28 14.25 14.25 14.25 ke.	12.384 12.410 12.462 12.410 12.410 12.419 ke.	0.039306	+0.14	3.65 3.70 3.70 3.68 k.e.	0.031668	-11.09	12.25 12.20 12.25 12.23 ke.	0.02872	-1.59
20	0.078690	18.45 18.45 18.40 18.40 18.45 18.43 ke.	24.834 24.834 24.969 24.969 24.834 24.888 ke.	0.078796	-0.05	4.40 4.40 4.45 4.417 ke.	0.04044	-10.52	24.40 24.38 24.42 24.40 ke.	0.04425	-1.83

A phosphorsav jodometrikus mérése is igen jól keresztülvihető és jó eredményeket ad, hiszen az eltérés a gravimetrikusan meghatározott értékektől $+0,14$ és $-0,05$ %

Ha szembeállítjuk a neutralizációs meghatározással, ahol -10 és 11 %-kal alacsonyabb értékeket kapunk, úgy nyilvánvaló, hogy a gyógyszerkönyvben előírt mérési mód durva hibákat jelent minden meghatározásnál, bár ezt a gyógyszerkönyv normál luggal való titrálással elég nagy mértékben lecsökkenti. A hiba még így is $-1,6$ és $2,0$ között van./Lásd: 4.sz.táblázatot./

A phosphatok meghatározásának új jodometrikus módszere e szerint a neutralizációs mérésekkel összehasonlítva sokkal jobb eredményeket ad, mint a gyógyszerkönyvben hivatalos mérési mód. - A külföldi gyógyszerkönyvek közül csak a Sveici és a Belga gyógyszerkönyv veszi fel a neutralizációs mérést, a német és francia gyógyszerkönyvek ellenben csak fajsúly meghatározást írnak elő valószínűleg azért, mert a neutralizációs meghatározást nem tartották megfelelőnek.

Ö s s z e f o g l a l á s .

Kőszegi szulfát meghatározásával analog módon sikerült eljárást kidolgoznom a phosphorsav és phosphatok jodometrikus quantitativ mérésére. A bemérendő phosphat optimálisan 0,030 és 0,080 g PO_4 közötti mennyiség.

A mérendő phosphatot forralva carbonátmentes ammon. hydroxyddal normális phospháttá alakítom, a phosphátot fölös n/10 Ba Cl_2 -al lecsapva mérőlombikban jelleg kiegészítem carbonátmentes dest.vizzel. A szüredék feléhez mérőlombikban fölös n/10 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ oldatot adva, a jelleg feltöltött csapadékos folyadékot szűröm és aliquot mennyiségében a bichromátot jodometrikusan mérem az ismert módon.

Az eredmények a makro-módszerek kísérleti hibáján belüli eredményeket adnak. A meghatározás mindössze 30 - 40 percet vesz igénybe.

Dolgozatomat a M.kir. Horthy Miklós Tudományegyetem Szerves és Gyógyszerészi Vegytani Intézetében készítettem.

A tanítvány legmélyebb tiszteletével és hálájával mondok ezuton köszönetet Dr. K ó s z e g i D é n e s egyetemi magántanár urnak, hogy é kérdésre felhivta figyelmemet, állandó irányításával és támogatásával dolgozatom elkészítését lehetővé tette.

